

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원 번호 : 10-2003-0052337
Application Number

출원 년 월 일 : 2003년 07월 29일
Date of Application JUL 29, 2003

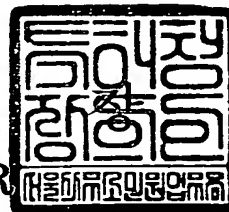
출원인 : 주식회사 하이닉스반도체 외 1명
Applicant(s) Hynix Semiconductor Inc., et al.



2003 년 10 월 06 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	서지사항 보정서
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.08.25
【제출인】	
【명칭】	주식회사 하이닉스반도체
【출원인코드】	1-1998-004569-8
【사건과의 관계】	출원인
【제출인】	
【명칭】	주식회사 동진세미켄
【출원인코드】	1-1998-106767-9
【사건과의 관계】	출원인
【대리인】	
【성명】	황의인
【대리인코드】	9-1998-000660-7
【포괄위임등록번호】	2003-017010-4
【포괄위임등록번호】	2003-021674-1
【대리인】	
【성명】	이정훈
【대리인코드】	9-1998-000350-5
【포괄위임등록번호】	2003-017011-1
【포괄위임등록번호】	2003-021675-8
【사건의 표시】	
【출원번호】	10-2003-0052337
【출원일자】	2003.07.29
【발명의 명칭】	포토레지스트 중합체 및 이를 포함하는 포토레지스트 조성물
【제출원인】	
【접수번호】	1-1-2003-0280075-09
【접수일자】	2003.07.29
【보정할 서류】	특허출원서
【보정할 사항】	
【보정대상항목】	발명자
【보정방법】	정정

【보정내용】**【발명자】****【성명의 국문표기】**

이근수

【성명의 영문표기】

LEE, Geun Su

【주민등록번호】

620124-1094217

【우편번호】

449-905

【주소】

경기도 용인시 기흥읍 상갈리 454 주공그린빌 502동 1302호

【국적】

KR

【발명자】**【성명의 국문표기】**

복철규

【성명의 영문표기】

BOK, Cheol Kyu

【주민등록번호】

640725-1066613

【우편번호】

120-100

【주소】

서울특별시 서대문구 홍은3동 7/1 204-8

【국적】

KR

【발명자】**【성명의 국문표기】**

문승찬

【성명의 영문표기】

MOON, Seung Chan

【주민등록번호】

571228-1560035

【우편번호】

449-846

【주소】

경기도 용인시 수지읍 풍덕천동 수지2지구 임광아파트 301-4 01

【국적】

KR

【발명자】**【성명의 국문표기】**

신기수

【성명의 영문표기】

SHIN, Ki Soo

【주민등록번호】

560726-1000910

【우편번호】

463-070

【주소】

경기도 성남시 분당구 야탑2동 기산아파트 307-1301

【국적】

KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 김재현
【성명의 영문표기】 KIM, Jae Hyun
【주민등록번호】 641124-1052616
【우편번호】 445-931
【주소】 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3
【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 김정우
【성명의 영문표기】 KIM, Jung Woo
【주민등록번호】 770107-1156911
【우편번호】 445-931
【주소】 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3
【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 이상향
【성명의 영문표기】 LEE, Sang Hyang
【주민등록번호】 780129-2697917
【우편번호】 445-931
【주소】 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3
【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 강재현
【성명의 영문표기】 KANG, Jae Hyun
【주민등록번호】 760717-2233811
【우편번호】 445-931
【주소】 경기도 화성시 양감면 요당리 625-3
【국적】 KR

【취지】

특허법시행규칙 제13조·실용신안법시행규칙 제8조의 규
 정에 의하여 위와 같 이 제출합니다. 대리인
 황의인 (인) 대리인
 이정훈 (인)

1020030052337

출력 일자: 2003/10/14

【수수료】

【보정료】 0 원

【기타 수수료】 원

【합계】 0 원

【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.07.29
【국제특허분류】	H01L
【발명의 명칭】	포토레지스트 중합체 및 이를 포함하는 포토레지스트 조성물
【발명의 영문명칭】	Photoresist Polymer and Photoresist Composition Containing it
【출원인】	
【명칭】	주식회사 하이닉스반도체
【출원인코드】	1-1998-004569-8
【출원인】	
【명칭】	주식회사 동진세미켄
【출원인코드】	1-1998-106767-9
【대리인】	
【성명】	황의인
【대리인코드】	9-1998-000660-7
【포괄위임등록번호】	2003-017010-4
【포괄위임등록번호】	2003-021674-1
【대리인】	
【성명】	이정훈
【대리인코드】	9-1998-000350-5
【포괄위임등록번호】	2003-017011-1
【포괄위임등록번호】	2003-021675-8
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이근수
【성명의 영문표기】	LEE, Geun Su
【주민등록번호】	620124-1094217
【우편번호】	449-905
【주소】	경기도 용인시 기흥읍 상갈리 454 주공그린빌 502동 1302호
【국적】	KR

【발명자】

【성명의 국문표기】

복철규

【성명의 영문표기】

BOK, Cheol Kyu

【주민등록번호】

640725-1066613

【우편번호】

120-100

【주소】

서울특별시 서대문구 홍은3동 7/1 204-8

【국적】

KR

【발명자】

【성명의 국문표기】

문승찬

【성명의 영문표기】

MOON, Seung Chan

【주민등록번호】

571228-1560035

【우편번호】

449-846

【주소】

경기도 용인시 수지읍 풍덕천동 수지2지구 임광아파트 301-401

【국적】

KR

【발명자】

【성명의 국문표기】

신기수

【성명의 영문표기】

SHIN, Ki Soo

【주민등록번호】

560726-1000910

【우편번호】

463-070

【주소】

경기도 성남시 분당구 야탑2동 기산아파트 307-1301

【국적】

KR

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대리인
 황의인 (인) 대리인
 이정훈 (인)

【수수료】

【기본출원료】

20 면 29,000 원

【가산출원료】

17 면 17,000 원

【우선권주장료】

0 건 0 원

【심사청구료】

0 항 0 원

【합계】

46,000 원

【첨부서류】

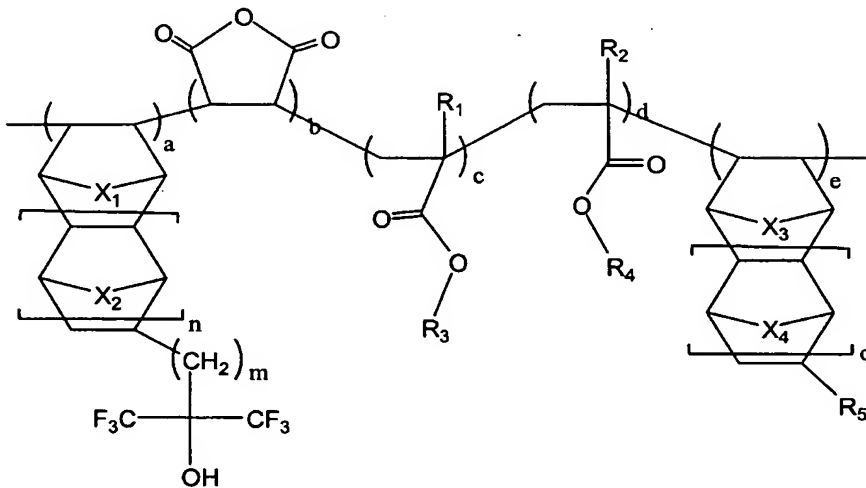
1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

본 발명은 포토레지스트 중합체 및 포토레지스트 조성물에 관한 것으로, 하기 화학식 1로 표시되는 포토레지스트 중합체 및 이 중합체를 함유하는 본 발명의 포토레지스트 조성물은 에칭 내성, 내열성 및 접착성이 우수할 뿐만 아니라, 현상액에 대한 친화도가 높기 때문에, LER(line edge roughness)를 개선시킬 수 있다.

[화학식 1]



상기 식에서,

X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , m , n , o , a , b , c , d 및 e 는 명세서에 정의한 바와 같다.

【대표도】

도 1

【명세서】**【발명의 명칭】**

포토레지스트 중합체 및 이를 포함하는 포토레지스트 조성물{Photoresist Polymer and Photoresist Composition Containing it}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 실시예 8에 의해 형성된 포토레지스트 패턴 사진.

도 2는 실시예 9에 의해 형성된 포토레지스트 패턴 사진.

도 3은 실시예 10에 의해 형성된 포토레지스트 패턴 사진.

도 4는 실시예 11에 의해 형성된 포토레지스트 패턴 사진.

도 5는 실시예 12에 의해 형성된 포토레지스트 패턴 사진.

도 6은 실시예 13에 의해 형성된 포토레지스트 패턴 사진.

도 7은 실시예 14에 의해 형성된 포토레지스트 패턴 사진.

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<8> 본 발명은 포토레지스트 중합체 및 포토레지스트 조성물에 관한 것으로, 보다 상세하게는 고집적 반도체 소자의 미세화로 제조 시 원자외선 영역의 광원, 특히 193nm 및 157nm 광원을 이용한 포토레지스트 공정에 사용하여, 소자의 라인 에지 러프니스(Line edge roughness : 이하 “LER” 이라 칭함)를 개선시킬 수 있는 포토레지스트 중합체 및 그 중합체를 포함하는 포토레지스트 조성물에 관한 것이다.

- <9> ArF 및 VUV(vacuum ultraviolet)용 포토레지스트로 이용되기 위해서는 193nm 및 157nm 파장에서 광 흡수도가 낮아야 하고, 에칭 내성과 기판에 대한 접착성이 우수하여야 하며, 2.38wt% 및 2.6wt%의 테트라메틸암모늄히드록사이드(TMAH) 수용액으로 현상이 가능해야 하는 등의 많은 요건을 충족시켜야 한다.
- <10> 현재까지의 주된 연구 방향은 248nm 및 193nm에서 높은 투명성이 있으면서, 에칭 내성이 노볼락 수지와 같은 수준의 수지를 탐색하는 것이다.
- <11> 그러나 대부분의 이들 레지스트들은 소자의 회로가 점점 미세화 되면서 레지스트 두께도 낮아지고, 그에 따라 패턴의 LER을 개선하는 것이 큰 문제점으로 대두되고 있다.
- <12> 상기 LER은 기존의 KrF나 I-line 레지스트 패턴보다 ArF용 레지스트 패턴에서 더 심하게 발생되는데, 그 이유는 종래 KrF나 I-line 레지스트의 경우 레지스트 내부에 산성의 알코올 그룹을 포함하고 있는 반면, 대부분의 ArF 레지스트는 내부에 산성의 알코올 화합물을 포함하고 있지 않기 때문에, 염기성 현상액에 대해 낮은 친화도를 가져 더 심하게 발생된다.
- <13> 이러한 현상은 화학 증폭형 레지스트를 이용한 패턴 형성 공정의 경우 발생하는 불가결한 사항으로, 후속 공정 수행 시에 반도체 소자의 안정성 및 수율 특성을 저해시킴으로 공정의 안정화가 낮아진다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

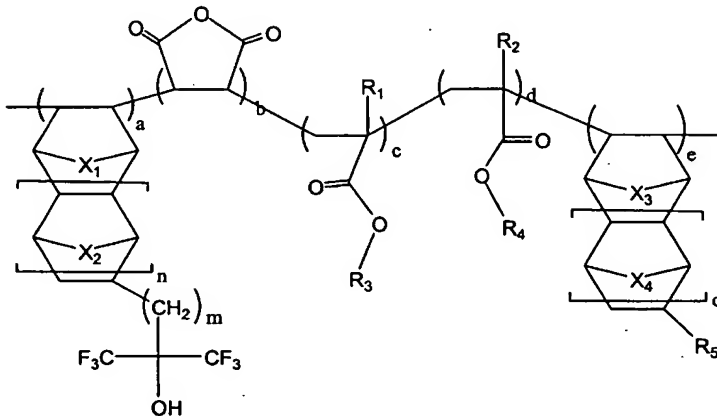
- <14> 이에 본 발명자들은 LER이 개선된 패턴을 얻기 위하여 현상액에 대한 친화도가 높은 포토레지스트용 중합체 및 상기 중합체를 함유한 포토레지스트 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

【발명의 구성 및 작용】

- <15> 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명에서는 산성인 알코올 그룹을 포함하는 중합체, 상기 중합체를 포함하는 조성물 및 이를 이용한 포토레지스트 패턴 형성 방법을 제공한다.
- <16> 이하 본 발명을 상세히 설명한다.
- <17> 본 발명에서는 우선, 하기 화학식 1로 표시되는 중합반복단위를 포함하는 포토레지스트 중합체를 제공한다.

<18> [화학식 1]

<19>



- <20> 상기 식에서,
- <21> X_1 , X_2 , X_3 및 X_4 는 각각 CH_2 , CH_2CH_2 , O 또는 S이고,
- <22> R_1 및 R_2 는 H, CH_3 또는 CF_3 이며,
- <23> R_3 는 산에 민감한 보호기(acid labile protecting group), $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ 의 알킬 또는 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ 의 사이클로알킬이고,

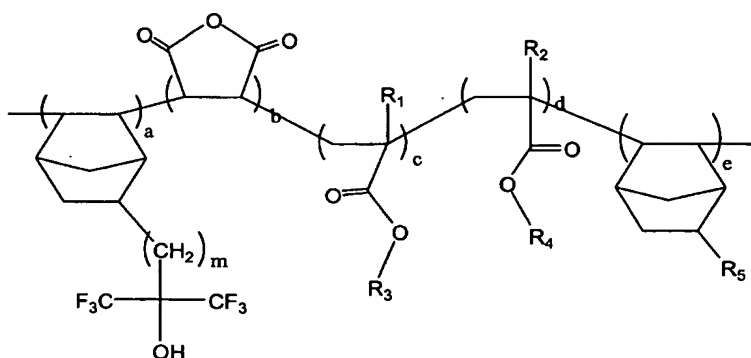
- <24> R_4 는 $C_1 \sim C_{20}$ 의 히드록시알킬, 할로젠 치환기를 가지는 $C_1 \sim C_{20}$ 의 히드록시알킬, 에테르기 또는 에스테르기를 포함하는 $C_5 \sim C_{10}$ 의 알킬 또는 에테르기 또는 에스테르기를 고리 내에 포함하는 $C_5 \sim C_{10}$ 의 사이클로알킬이며,
- <25> R_5 는 H, $C_1 \sim C_{20}$ 의 알킬, $C_1 \sim C_{20}$ 의 알킬 카르복실레이트 또는 $-O-R_7$, 이때 R_7 은 $C_1 \sim C_{20}$ 의 사이클로알킬이고,
- <26> m은 0 내지 2의 정수이며, n 및 o는 0 또는 1이고,
- <27> a : b : c : d : e는 1~20mol% : 1~20 mol% : 10~60mol% : 1~40 mol% : 0~30 mol%이다.
- <28> 이때, 본 발명의 중합체는 산성의 알코올 그룹을 포함하고 있으므로, 염기성 현상액에 대해 높은 친화도를 가지고, 더하여 중합체 내에 불소 원자를 포함하므로, 기존의 하이브리드(hybrid) 형태 감광제의 문제점인 흡수도를 개선시킬 수 있다.
- <29> 상기 산에 민감한 보호기란 산에 의해 탈리 될 수 있는 그룹으로서, PR 물질의 알칼리 현상액에 대한 용해 여부를 결정한다. 즉, 산에 민감한 보호기가 붙어있는 경우에는 PR 물질이 알칼리 현상액에 의해 용해되는 것이 억제되며, 노광에 의해 발생된 산에 의해 산에 민감한 보호기가 탈리되면 PR 물질이 현상액에 용해될 수 있게 된다. 이러한 산에 민감한 보호기는 상기과 같은 역할을 수행할 수 있는 것이면 무엇이든 가능하며, 그 예로는 US 5,212,043 (1993. 5. 18), WO 97/33198 (1997. 9. 12), WO 96/37526 (1996. 11. 28), EP 0 794 458 (1997. 9. 10) EP 0 789 278 (1997. 8. 13), US 5,750,680 (1998. 5. 12), US 6,051,678 (2000. 4. 18), GB 2,345,286 A (2000. 7. 5), US 6,132,926 (2000. 10. 17), US 6,143,463 (2000. 11. 7), US 6,150,069 (2000. 11. 21), US 6,180,316 B1 (2001. 1. 30), US 6,225,020

B1 (2001. 5. 1), US 6,235,448 B1 (2001. 5. 22) 및 US 6,235,447 B1 (2001. 5. 22) 등에 개시된 것을 포함하고, 바람직하게는 *t*-부틸, 테트라히드로피란-2-일, 2-메틸 테트라히드로피란-2-일, 테트라히드로퓨란-2-일, 2-메틸 테트라히드로퓨란-2-일, 1-메톡시프로필, 1-메톡시-1-메틸에틸, 1-에톡시프로필, 1-에톡시-1-메틸에틸, 1-메톡시에틸, 1-에톡시에틸, *t*-부톡시에틸, 1-이소부톡시에틸 또는 2-아세틸멘트-1-일 등을 사용할 수 있다.

<30> 이때, 상기 화학식 1의 중합반복단위의 바람직한 예는 하기 화학식 1a와 같다.

<31> [화학식 1a]

<32>



<33> 상기 식에서,

<34> R_1 및 R_2 는 H, CH_3 또는 CF_3 이며,

<35> R_3 는 산에 민감한 보호기, $C_1 \sim C_{20}$ 의 알킬 또는 $C_1 \sim C_{20}$ 의 사이클로알킬이고,

<36> R_4 는 $C_1 \sim C_{20}$ 의 히드록시알킬, 할로젠 치환기를 가지는 $C_1 \sim C_{20}$ 의 히드록시알킬, 에테르기 또는 에스테르기를 포함하는 $C_5 \sim C_{10}$ 의 알킬 또는 에테르기 또는 에스테르기를 고리 내에 포함하는 $C_5 \sim C_{10}$ 의 사이클로알킬이며,

<37> R_5 는 H, $C_1 \sim C_{20}$ 의 알킬, $C_1 \sim C_{20}$ 의 알킬 카르복실레이트 또는 $-OR_7$, 이때 R_7 은 $C_1 \sim C_{20}$ 의 사이클로알킬이고,

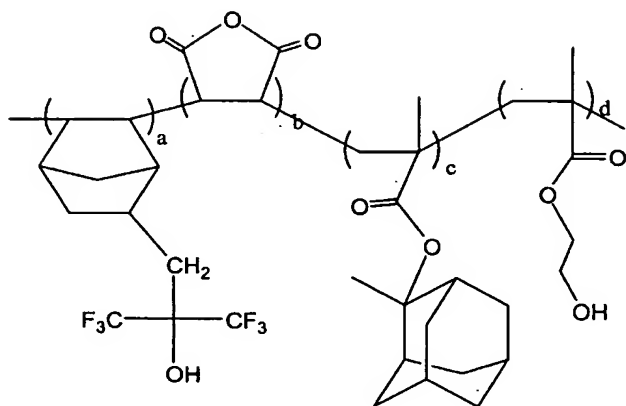
<38> m은 0 내지 2의 정수이고,

<39> a : b : c : d : e는 1~20mol% : 1~20 mol% : 10~60mol% : 1~40 mol% : 0~30 mol% 이다.

<40> 또한, 상기 화학식 1의 중합반복단위의 더욱 바람직한 예는 하기 화학식 1b 내지 1h 와 같다.

<41> [화학식 1b]

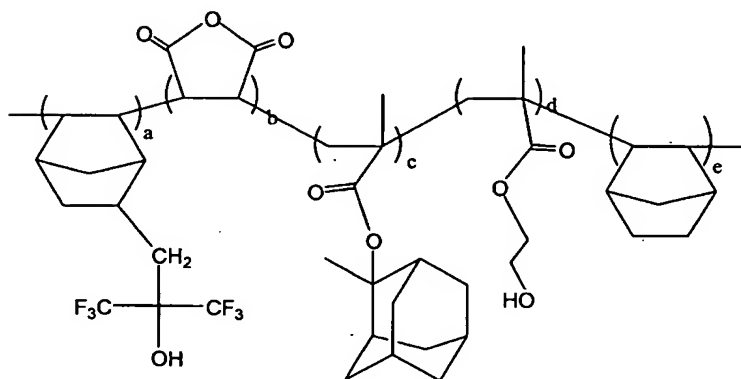
<42>



;

<43> [화학식 1c]

<44>

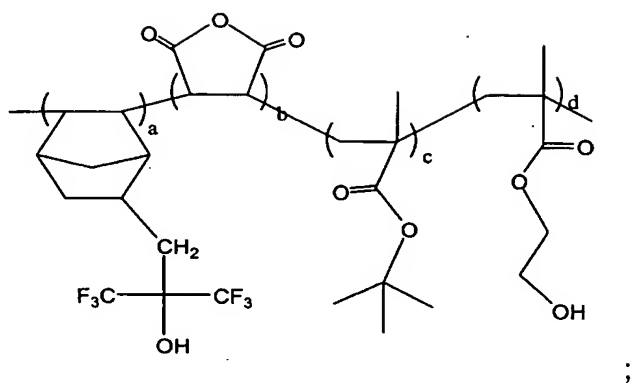


;

<45> [화학식 1d]



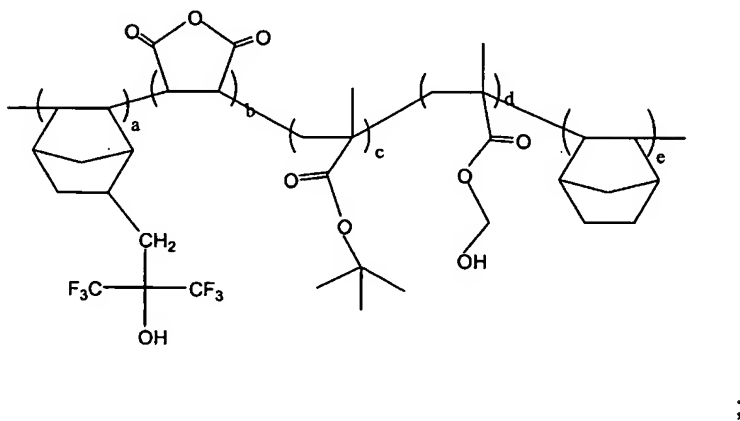
<46>



<47>

[화학식 1e]

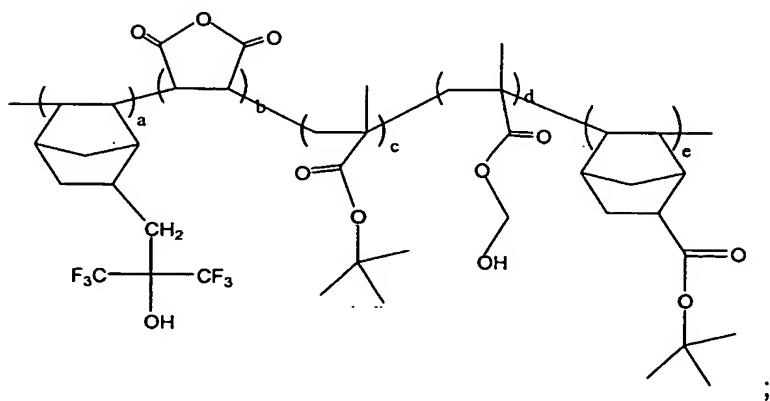
<48>



<49>

[화학식 1f]

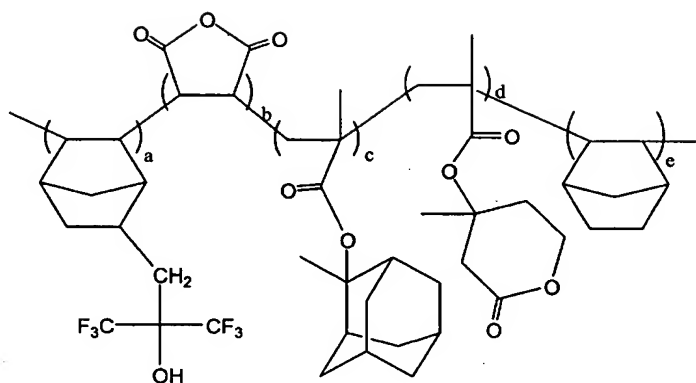
<50>



<51>

[화학식 1g]

<52>

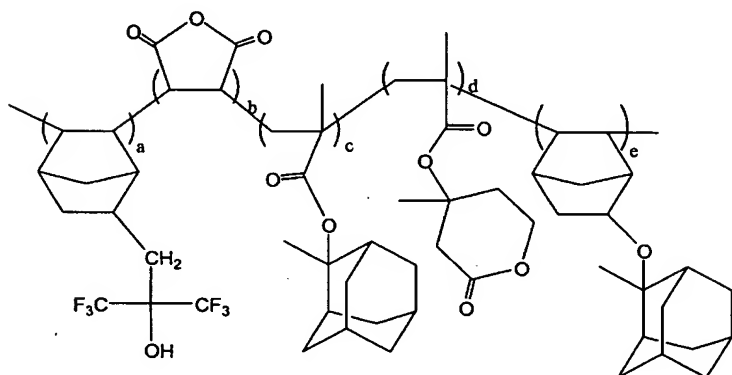


; 및

<53>

[화학식 1h]

<54>



<55>

상기 화학식 1b 및 1d 에서,

<56>

a : b : c : d 는 1~20mol% : 1~20 mol% : 10~60mol% : 1~40 mol%이고,

<57>

상기 화학식 1c 및 1e~1h 에서,

<58>

a : b : c : d : e는 1~20mol% : 1~20 mol% : 10~60mol% : 1~40 mol% : 0~30 mol%

이다.

<59>

또한, 본 발명에서는

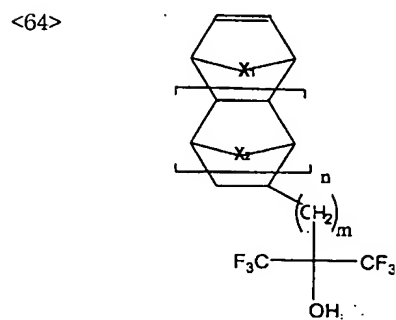
<60>

(a) 말레익 안하이드라이드, 하기 화학식 2의 화합물, 하기 화학식 3의 화합물, 하기 화학식 4의 화합물 및 선택적으로 하기 화학식 5의 화합물을 중합 용매에 용해시키는 단계;

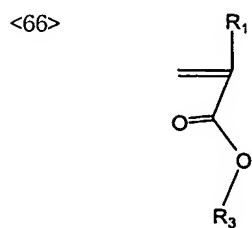
<61> (b) 상기 (a)단계의 결과물 용액에 중합개시제를 첨가하는 단계; 및

<62> (c) 상기 (b)단계의 결과물 용액을 질소 또는 아르곤 분위기 하에서 60 내지 70℃ 온도로 4 내지 24 시간 동안 반응시키는 단계를 포함하는 중합체 제조 방법을 제공한다.

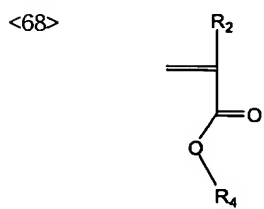
<63> [화학식 2]



<65> [화학식 3]

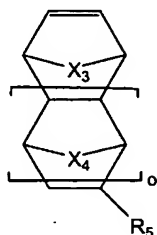


<67> [화학식 4]



<69> [화학식 5]

<70>



<71> 상기 식에서,

<72> X_1 , X_2 , X_3 및 X_4 는 각각 CH_2 , CH_2CH_2 , 0 또는 S이고,<73> R_1 및 R_2 는 H, CH_3 또는 CF_3 이며,<74> R_3 는 산에 민감한 보호기, $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ 의 알킬 또는 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ 의 사이클로알킬이고,

<75> R_4 는 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ 의 히드록시알킬, 할로젠 치환기를 가지는 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ 의 히드록시알킬, 에테르기 또는 에스테르기를 포함하는 $\text{C}_5\sim\text{C}_{10}$ 의 알킬 또는 에테르기 또는 에스테르기를 고리 내에 포함하는 $\text{C}_5\sim\text{C}_{10}$ 의 사이클로알킬이며,

<76> R_5 는 H, $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ 의 알킬, $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ 의 알킬 카르복실레이트 또는 $-\text{O}-R_7$, 이때 R_7 은 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ 의 사이클로알킬이고,

<77> m은 0 내지 2의 정수이며, n 및 o는 0 또는 1이다.

<78> 상기 중합은 라디칼 중합으로 용액중합에서 수행되는 것이 바람직하고, 벌크중합 또는 WO 96/37526 (1996.11.28)에 개시된 바와 같은 금속 촉매를 이용한 중합도 가능하다.

<79> 이때, 상기 (a) 단계의 중합용매는 사이클로헥사논, 사이클로펜타논, 테트라하이드로퓨란, 디메틸포름아미드, 디메틸설폭사이드, 디옥산, 메틸에틸케톤, 벤젠, 톨루엔 및 자일렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 용매를 단독 또는 혼합하여 사용한다.

- <80> 또한, 상기 (b) 단계의 중합개시제는 벤조일퍼옥사이드, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 (AIBN), 아세틸퍼옥사이드, 라우릴퍼옥사이드, t-부틸퍼아세테이트, t-부틸하이드로퍼옥사이드 및 디-t-부틸퍼옥사이드로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 사용하는 것이 바람직하다.
- <81> 상기 방법으로 제조된 중합체는 디에틸에테르, 석유에테르(petroleum ether), 메탄올, 에탄올 또는 이소프로판올을 포함하는 저급 알코올 또는 물등의 단독 또는 혼합 용매로 결정 정제하는 것이 바람직하다.
- <82> 또한, 본 발명에서는 상기 화학식 1의 포토레지스트 중합체와, 광산발생제 및 유기용매를 포함하는 포토레지스트 조성물을 제공한다.
- <83> 상기 광산발생제는 빛에 의해 산을 발생할 수 있는 화합물이면 무엇이든 사용가능하며, US 5,212,043 (1993. 5. 18), WO 97/33198 (1997. 9. 12), WO 96/37526 (1996. 11. 28), EP 0 794 458 (1997. 9. 10) EP 0 789 278 (1997. 8. 13), US 5,750,680 (1998. 5. 12), US 6,051,678 (2000. 4. 18), GB 2,345,286 A (2000. 7. 5), US 6,132,926 (2000. 10. 17), US 6,143,463 (2000. 11. 7), US 6,150,069 (2000. 11. 21), US 6,180,316 B1 (2001. 1. 30), US 6,225,020 B1 (2001. 5. 1), US 6,235,448 B1 (2001. 5. 22) 및 US 6,235,447 B1 (2001. 5. 22) 등에 개시된 것을 포함하고, 주로 황화염계 또는 오니움염계 화합물을 사용한다. 특히, 157nm 및 193nm에서 흡광도가 적은 프탈이미도트리플루오로메탄술포네이트 (phthalimidotrifluoromethane sulfonate), 디니트로벤질토실레이트 (dinitrobenzyltosylate), n-데실디설피온 (n-decyl disulfone) 및 나프틸이미도트리플루오로메탄술포네이트 (naphthylimido trifluoromethane sulfonate)로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 사용하는 것이 바람직하고, 이와 함께, 디페닐요도염 헥사플루오로포스페이트, 디페닐요도염 헥사플루오로 아르세네이트, 디페닐요도염 헥사플루오로 안티모네이트, 디페닐파라메톡시페닐설포늄 트리플

레이트, 디페닐파라톨루에닐설포늄 트리플레이트, 디페닐파라이소부틸페닐설포늄 트리플레이트, 트리페닐설포늄 헥사플루오로 아르세네이트, 트리페닐설포늄 헥사플루오로 안티모네이트, 트리페닐설포늄 트리플레이트 및 디부틸나프틸설포늄 트리플레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 광산발생제를 겸용할 수 있으며, 상기 포토레지스트 중합체에 대해 0.05 내지 10wt%의 비율로 사용되는 것이 바람직하다. 광산발생제가 0.05wt% 이하의 양으로 사용될 때에는 포토레지스트의 광에 대한 민감도가 취약하게 되고 10wt% 이상 사용될 때에는 광산발생제가 원자외선을 많이 흡수하고 산이 다량 발생되어 단면이 좋지 않은 패턴을 얻게 된다

<84> 또한, 상기 유기용매는 무엇이든 사용가능하며, US 5,212,043 (1993. 5. 18), WO 97/33198 (1997. 9. 12), WO 96/37526 (1996. 11. 28), EP 0 794 458 (1997. 9. 10) EP 0 789 278 (1997. 8. 13), US 5,750,680 (1998. 5. 12), US 6,051,678 (2000. 4. 18), GB 2,345,286 A (2000. 7. 5), US 6,132,926 (2000. 10. 17), US 6,143,463 (2000. 11. 7), US 6,150,069 (2000. 11. 21), US 6,180,316 B1 (2001. 1. 30), US 6,225,020 B1 (2001. 5. 1), US 6,235,448 B1 (2001. 5. 22) 및 US 6,235,447 B1 (2001. 5. 22) 등에 개시된 것을 포함하고, 바람직하게는 디에틸렌글리콜디에틸에테르 (diethylene glycol diethyl ether), 메틸 3-메톡시프로피오네이트, 에틸 3-메톡시프로피오네이트, 프로필렌글리콜 메틸에테르아세테이트, 사이클로헥사논 또는 2-헵타논 등을 단독으로 또는 혼합하여 사용할 수 있으며, 상기 포토레지스트 중합체에 대해 500 내지 2000wt% 비율로 사용되는데, 이는 원하는 두께의 포토레지스트 막을 얻기 위한 것인데, 예를 들면, 포토레지스트 중합체에 대해 유기용매가 1000wt% 사용될 때의 포토레지스트 두께는 약 0.25 μ m 이다.

<85> 또한, 본 발명에서는 하기와 같은 단계로 이루어지는 포토레지스트 패턴 형성방법을 제공한다 :

- <86> (a) 전술한 본 발명의 포토레지스트 조성물을 피식각층 상부에 도포하여 포토레지스트 막을 형성하는 단계;
- <87> (b) 상기 포토레지스트 막을 노광하는 단계;
- <88> (c) 상기 노광된 포토레지스트 막을 베이킹하는 단계; 및
- <89> (d) 상기 결과물을 현상하여 원하는 패턴을 얻는 단계.
- <90> 상기 과정에서, 노광 전에 베이킹 공정을 실시하는 단계를 더 포함할 수 있으며, 이러한 베이킹 공정은 70 내지 200℃에서 수행된다.
- <91> 상기 노광 공정은 Ar뿐만 아니라, KrF, EUV(Extreme Ultra Violet), VUV (Vacuum Ultra Violet), E-빔, X-선 또는 이온빔을 이용하고, 1 내지 100mJ/cm²의 노광에너지로 수행되는 것이 바람직하다.
- <92> 한편, 상기 (d) 단계의 현상은 알칼리 현상액, 예를 들면 0.01 내지 5wt%의 TMAH 수용액을 이용하여 수행하는 것이 바람직하다.
- <93> 본 발명에서는 또한 전술한 패턴 형성방법을 이용하여 제조된 반도체 소자를 제공한다.
- <94> 이하 본 발명을 실시예에 의하여 상세히 설명한다. 단 실시예는 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.
- <95> I. 포토레지스트 중합체의 제조
- <96> 실시예 1. 화학식 1b의 중합체의 합성
- <97> 3-(5-바이사이클로[2.2.1]-헵텐-2-일)-1,1,1-(트리플루오로메틸)프로판-2-올 (0.015M)(CAS# 196314-61-1), 말레익 안하이드라이드(0.015M), 2-메틸-2-아다만틸 메타크릴레이트(0.05M), 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트(0.02M)(CAS# 868-77-9) 및 AIBN(0.2g)을 테트

라히드로푸란(60mL)에 녹인 후, 65℃에서 24시간 반응시켰다. 반응 후 혼합물을 감압 증류한 후, 디에틸에테르/헥산에서 폴리머를 침전, 여과하여 상기 화학식 1b의 중합체를 얻었다(수율 : 52%).

<98> 실시예 2. 화학식 1c의 중합체의 합성

<99> 3-(5-바이사이클로[2.2.1]-헵텐-2-일)-1,1,1-(트리플루오로메틸)프로판-2-올(0.01M), 말레익 안하이드라이드(0.02M), 2-메틸-2-아다만틸 메타크릴레이트(0.05M), 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트(0.01M), 노르보닐렌(0.01M)(CAS# 498-66-8) 및 AIBN(0.2g)을 테트라히드로푸란(60mL)에 녹인 후, 65℃에서 24시간 반응시켰다. 반응 후 혼합물을 감압 증류한 후, 디에틸에테르/헥산에서 폴리머를 침전, 여과하여 상기 화학식 1c의 중합체를 얻었다(수율 : 56%).

<100> 실시예 3. 화학식 1d의 중합체의 합성

<101> 3-(5-바이사이클로[2.2.1]-헵텐-2-일)-1,1,1-(트리플루오로메틸)프로판-2-올(0.015M), 말레익 안하이드라이드(0.015M), t-부틸 메타크릴레이트(0.05M)(CAS# 585-07-9), 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트(0.02M) 및 AIBN(0.2g)을 테트라히드로푸란(60mL)에 녹인 후, 65℃에서 24시간 반응시켰다. 반응 후 혼합물을 감압 증류한 후, 물/에탄올 혼합 용액에서 폴리머를 침전, 여과하여 상기 화학식 1d의 중합체를 얻었다(수율 : 52%).

<102> 실시예 4. 화학식 1e의 중합체의 합성

<103> 3-(5-바이사이클로[2.2.1]-헵텐-2-일)-1,1,1-(트리플루오로메틸)프로판-2-올(0.015M), 말레익 안하이드라이드(0.025M), t-부틸 메타크릴레이트(0.04M), 2-하이드록시메틸 메타크릴레이트(0.01M), 노르보닐렌(0.01M) 및 AIBN(0.2g)을 테트라히드로푸란(60mL)에 녹인 후, 65℃에

서 24시간 반응시켰다. 반응 후 혼합물을 감압 증류한 후, 물/에탄올 혼합 용액에서 폴리머를 침전, 여과하여 상기 화학식 1e의 중합체를 얻었다(수율 : 52%).

<104> 실시예 5. 화학식 1f의 중합체의 합성

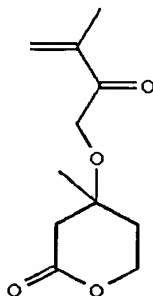
<105> 3-(5-바이사이클로[2.2.1]-헵텐-2-일)-1,1,1-(트리플루오로메틸)프로판-2-올(0.015M), 말레익 안하이드라이드(0.025M), t-부틸 메타크릴레이트(0.03M), 2-하이드록시메틸 메타크릴레이트(0.02M), t-부틸-5-노르보넨-2-카르복실레이트(0.01M)(CAS# 154970-45-3) 및 AIBN(0.2g)을 테트라히드로퓨란(60mL)에 녹인 후, 65℃에서 24시간 반응시켰다. 반응 후 혼합물을 감압 증류한 후, 물/에탄올 혼합 용액에서 폴리머를 침전, 여과하여 상기 화학식 1f의 중합체를 얻었다(수율 : 52%).

<106> 실시예 6. 화학식 1g의 중합체의 합성

<107> 3-(5-바이사이클로[2.2.1]-헵텐-2-일)-1,1,1-(트리플루오로메틸)프로판-2-올(0.015M), 말레익 안하이드라이드(0.025M), 2-메틸-2-아다만틸 메타크릴레이트(0.04M), 하기 화학식 6의 화합물(0.01M), 노르보닐렌(0.01M) 및 AIBN(0.2g)을 테트라히드로퓨란(60mL)에 녹인 후, 65℃에서 24시간 반응시켰다. 반응 후 혼합물을 감압 증류한 후, 물/에탄올 혼합 용액에서 폴리머를 침전, 여과하여 상기 화학식 1g의 중합체를 얻었다(수율 : 58%).

<108> [화학식 6]

<109>



<110> 실시예 7. 화학식 1h의 중합체의 합성

<111> 3-(5-바이사이클로[2.2.1]-헵텐-2-일)-1,1,1-(트리플루오로메틸)프로판-2-올(0.015M), 말레익 안하이드라이드(0.025M), 2-메틸-2-아다만틸 메타크릴레이트(0.04M), '상기 화학식 6의 화합물(0.01M), 2-메틸-2-아다만틸-5-노르보넨-2-카르복실레이트(0.01M) 및 AIBN(0.2g)을 테트라히드로퓨란(60mL)에 녹인 후, 65℃에서 24시간 반응시켰다. 반응 후 혼합물을 감압 증류한 후, 물/에탄올 혼합 용액에서 폴리머를 침전, 여과하여 상기 화학식 1h의 중합체를 얻었다(수율 : 49%).

<112> II. 포토레지스트 조성물의 제조 및 패턴 형성

<113> 실시예 8.

<114> 상기 실시예 1의 중합체(2g)와 광산발생제인 프탈이미도트리플루오로메탄술포네이트(0.024g)와 트리페닐설포늄 트리플레이트(0.06g)를 프로필렌글리콜메틸에틸아세테이트(PGMEA)(20g)에 녹인 후 0.20 μm 필터로 여과시켜 포토레지스트 조성물을 얻었다.

<115> 이렇게 얻은 포토레지스트 조성물을 실리콘 웨이퍼의 피식각층 상부에 스핀 코팅하여 포토레지스트 박막을 제조한 다음, 130℃의 오븐 또는 열판에서 90초간 소프트 베이크를 하고, ArF 레이저 노광장비로 노광한 후 130℃에서 90초간 다시 베이크 하였다. 이렇게 베이크한 웨이퍼를 2.38wt% TMAH 수용액에서 40초간 침지하여 현상함으로써 0.08 μm 의 L/S 패턴을 형성하였다(도 1 참조).

<116> 실시예 9.

- <117> 상기 실시예 1에서 제조된 중합체 대신에 실시예 2에서 제조된 중합체(2g)를 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 8과 동일한 방법으로 포토레지스트 조성물을 제조하고 이 조성물을 이용하여 $0.08\mu\text{m}$ 의 L/S 패턴을 형성하였다(도 2 참조).
- <118> 실시예 10.
- <119> 상기 실시예 1에서 제조된 중합체 대신에 실시예 3에서 제조된 중합체(2g)를 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 8과 동일한 방법으로 포토레지스트 조성물을 제조하고 이 조성물을 이용하여 $0.08\mu\text{m}$ 의 L/S 패턴을 형성하였다(도 3 참조).
- <120> 실시예 11.
- <121> 상기 실시예 1에서 제조된 중합체 대신에 실시예 4에서 제조된 중합체(2g)를 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 8과 동일한 방법으로 포토레지스트 조성물을 제조하고 이 조성물을 이용하여 $0.08\mu\text{m}$ 의 L/S 패턴을 형성하였다(도 4 참조).
- <122> 실시예 12.
- <123> 상기 실시예 1에서 제조된 중합체 대신에 실시예 5에서 제조된 중합체(2g)를 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 8과 동일한 방법으로 포토레지스트 조성물을 제조하고 이 조성물을 이용하여 $0.08\mu\text{m}$ 의 L/S 패턴을 형성하였다(도 5 참조).
- <124> 실시예 13.
- <125> 상기 실시예 1에서 제조된 중합체 대신에 실시예 6에서 제조된 중합체(2g)를 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 8과 동일한 방법으로 포토레지스트 조성물을 제조하고 이 조성물을 이용하여 $0.08\mu\text{m}$ 의 L/S 패턴을 형성하였다(도 6 참조).
- <126> 실시예 14.



<127> 상기 실시예 1에서 제조된 중합체 대신에 실시예 7에서 제조된 중합체(2g)를 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 8과 동일한 방법으로 포토레지스트 조성물을 제조하고 이 조성물을 이용하여 $0.08\mu\text{m}$ 의 콘택홀 패턴을 형성하였다(도 7 참조).

【발명의 효과】

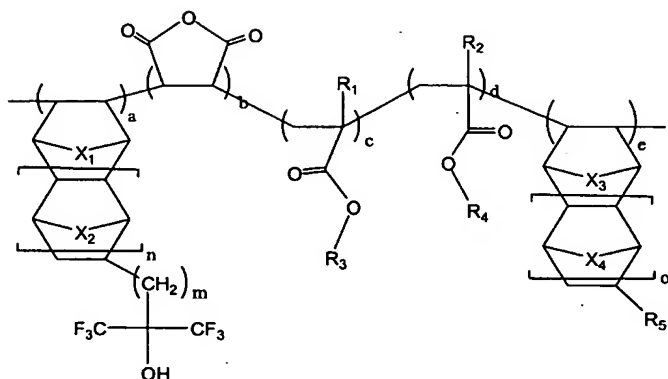
<128> 이상에서 살펴본 바와 같이, 본 발명의 포토레지스트 조성물은 산성의 알코올 그룹을 포함하고 있기 때문에, 염기성 현상액에 대한 친화도가 높아 LER이 개선된 패턴을 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 불소를 포함하고 있어 193nm 뿐만 아니라, 157nm 영역에서 낮은 흡광도를 갖고, 더하여 내구성, 에칭내성, 재현성 및 해상력이 뛰어나, 1G 이하의 DRAM은 물론 4G, 16G DRAM 이상의 초미세 패턴을 형성할 수 있다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

하기 화학식 1로 표시되는 중합반복단위를 포함하는 포토레지스트 중합체.

[화학식 1]



상기 식에서,

X_1 , X_2 , X_3 및 X_4 는 각각 CH_2 , CH_2CH_2 , O 또는 S이고,

R_1 및 R_2 는 H, CH_3 또는 CF_3 이며,

R_3 는 산에 민감한 보호기(acid labile protecting group), $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ 의 알킬 또는 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ 의 사이클로알킬이고,

R_4 는 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ 의 히드록시알킬, 할로젠 치환기를 가지는 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ 의 히드록시알킬, 에테르기 또는 에스테르기를 포함하는 $\text{C}_5\sim\text{C}_{10}$ 의 알킬 또는 에테르기 또는 에스테르기를 고리 내에 포함하는 $\text{C}_5\sim\text{C}_{10}$ 의 사이클로알킬이며,

R_5 는 H, $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ 의 알킬, $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ 의 알킬 카르복실레이트 또는 $-\text{O}-R_7$, 이때 R_7 은 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ 의 사이클로알킬이고,

m 은 0 내지 2의 정수이며, n 및 o는 0 또는 1이고,

a : b : c : d : e의 상대비는 1~20mol% : 1~20 mol% : 10~60mol% : 1~40 mol% : 0~30 mol% 이다.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서,

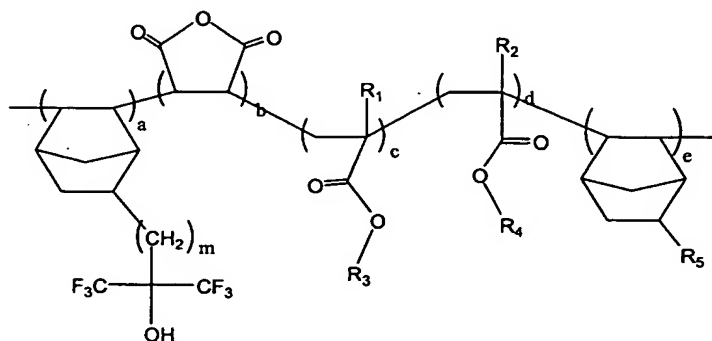
상기 산에 민감한 보호기는 *t*-부틸, 테트라히드로피란-2-일, 2-메틸 테트라히드로피란-2-일, 테트라히드로퓨란-2-일, 2-메틸 테트라히드로퓨란-2-일, 1-메톡시프로필, 1-메톡시-1-메틸에틸, 1-에톡시프로필, 1-에톡시-1-메틸에틸, 1-메톡시에틸, 1-에톡시에틸, *t*-부톡시에틸, 1-이소부톡시에틸 및 2-아세틸멘트-1-일로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 포토레지스트 중합체.

【청구항 3】

제 1 항에 있어서,

상기 중합체는 하기 화학식 1a의 중합반복단위를 포함하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 중합체.

[화학식 1a]



상기 식에서,

R_1 및 R_2 는 H, CH_3 또는 CF_3 이고,

R_3 는 산에 민감한 보호기, $C_1 \sim C_{20}$ 의 알킬 또는 $C_1 \sim C_{20}$ 의 사이클로알킬이고,

R_4 는 $C_1 \sim C_{20}$ 의 히드록시알킬, 할로젠 치환기를 가지는 $C_1 \sim C_{20}$ 의 히드록시알킬, 에테르기 또는 에스테르기를 포함하는 $C_5 \sim C_{10}$ 의 알킬 또는 에테르기 또는 에스테르기를 고리 내에 포함하는 $C_5 \sim C_{10}$ 의 사이클로알킬이며,

R_5 는 H, $C_1 \sim C_{20}$ 의 알킬, $C_1 \sim C_{20}$ 의 알킬 카르복실레이트 또는 $-O-R_7$, 이때 R_7 은 $C_1 \sim C_{20}$ 의 사이클로알킬이고,

m 은 0 내지 2의 정수이고,

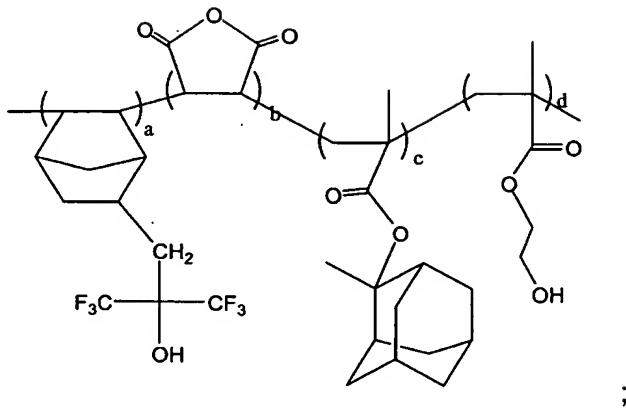
$a : b : c : d : e$ 의 상대비는 1~20mol% : 1~20 mol% : 10~60mol% : 1~40 mol% : 0~30 mol% 이다.

【청구항 4】

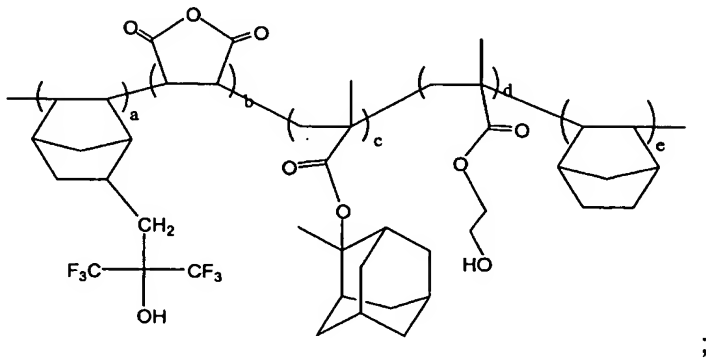
제 3 항에 있어서,

상기 화학식 1a의 중합반복단위는 하기 화학식 1b 내지 1h로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 포토레지스트 중합체;

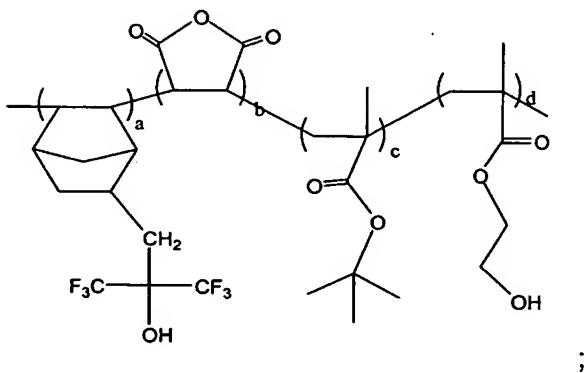
[화학식 1b]



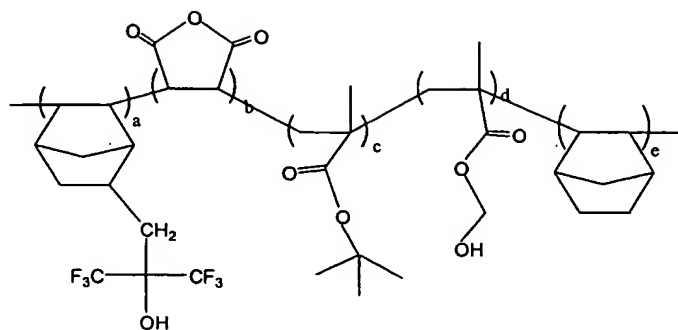
[화학식 1c]



[화학식 1d]

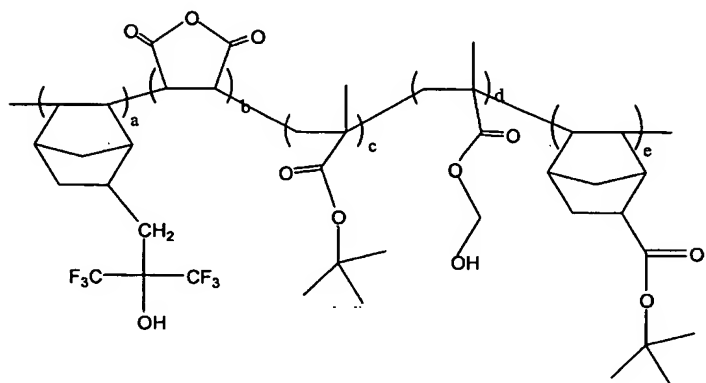


[화학식 1e]



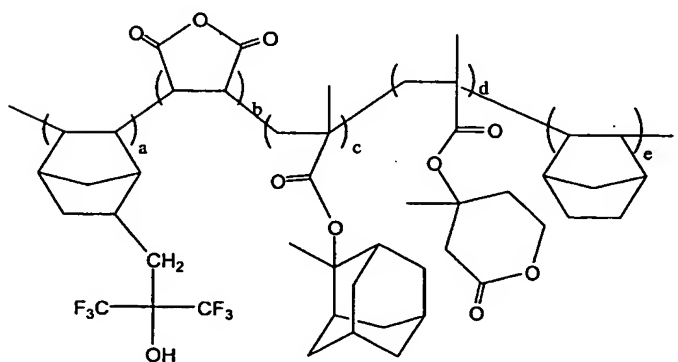
;

[화학식 1f]



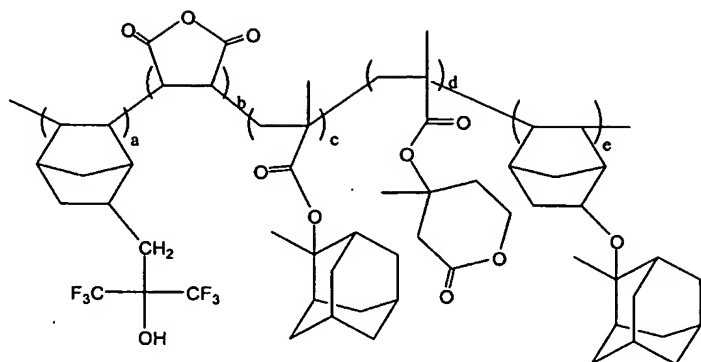
;

[화학식 1g]



; 및

[화학식 1h]



상기 화학식 1b 및 1d 에서,

a : b : c : d 의 상대비는 1~20mol% : 1~20 mol% : 10~60mol% : 1~40 mol%이고,

상기 화학식 1c 및 1e~1h에서,

a : b : c : d : e의 상대비는 1~20mol% : 1~20 mol% : 10~60mol% : 1~40 mol% : 0 ~30 mol% 이다.

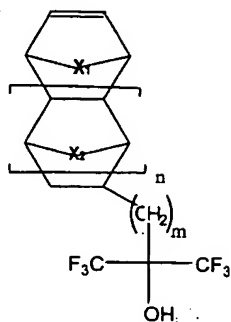
【청구항 5】

(a) 말레익 안하이드라이드, 하기 화학식 2의 화합물, 하기 화학식 3의 화합물, 하기 화학식 4의 화합물 및 선택적으로 하기 화학식 5의 화합물을 중합 용매에 용해시키는 단계;

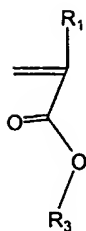
(b) 상기 (a)단계의 결과물 용액에 중합개시제를 첨가하는 단계; 및

(c) 상기 (b)단계의 결과물 용액을 질소 또는 아르곤 분위기 하에서 60 내지 70℃ 온도로 4 내지 24 시간 동안 반응시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 중합체의 제조방법.

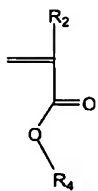
[화학식 2]



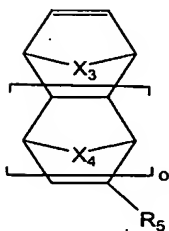
[화학식 3]



[화학식 4]



[화학식 5]



상기 식에서,

X_1 , X_2 , X_3 및 X_4 는 각각 CH_2 , CH_2CH_2 , O 또는 S 이고,

R_1 및 R_2 는 H , CH_3 또는 CF_3 이며,

R_3 는 산에 민감한 보호기, $C_1 \sim C_{20}$ 의 알킬 또는 $C_1 \sim C_{20}$ 의 사이클로알킬이고,

R_4 는 $C_1 \sim C_{20}$ 의 히드록시알킬, 할로젠 치환기를 가지는 $C_1 \sim C_{20}$ 의 히드록시알킬, 에테르기 또는 에스테르기를 포함하는 $C_5 \sim C_{10}$ 의 알킬 또는 에테르기 또는 에스테르기를 고리 내에 포함하는 $C_5 \sim C_{10}$ 의 사이클로알킬이며,

R_5 는 H, $C_1 \sim C_{20}$ 의 알킬, $C_1 \sim C_{20}$ 의 알킬 카르복실레이트 또는 $-O-R_7$, 이때 R_7 은 $C_1 \sim C_{20}$ 의 사이클로알킬이고,

m 은 0 내지 2의 정수이며, n 및 o 는 0 또는 1이다.

【청구항 6】

제 5 항에 있어서,

상기 (a) 단계의 중합 용매는 사이클로헥사논, 사이클로펜타논, 테트라하이드로퓨란, 디메틸포름아미드, 디메틸설폭사이드, 디옥산, 메틸에틸케톤, 벤젠, 톨루엔 및 자일렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 단독용매 또는 혼합용매를 사용하는 용액 중합인 것을 특징으로 하는 포토레지스트 중합체의 제조방법.

【청구항 7】

제 5 항에 있어서,

상기 (b) 단계의 중합개시제는 벤조일퍼옥사이드, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 (AIBN), 아세틸퍼옥사이드, 라우릴퍼옥사이드, t-부틸퍼아세테이트, t-부틸하이드로퍼옥사이드 및 디-t-부틸퍼옥사이드로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 사용하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 중합체의 제조방법.



【청구항 8】

제 5 항에 있어서,

상기 (c) 단계에서 얻어진 중합체를 디에틸에테르, 석유에테르 (petroleum ether), 메탄올, 에탄올 또는 이소프로판올을 포함하는 저급 알코올 및 물로 이루어진 군으로부터 선택된 단독 또는 혼합 용매를 이용하여 결정 정제하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 조성물.

【청구항 9】

제 1 항 기재의 포토레지스트 중합체와, 광산발생제 및 유기용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 조성물.

【청구항 10】

제 9 항에 있어서,

상기 광산발생제는 프탈이미도트리플루오로메탄술포네이트 (phthalimidotrifluoromethane sulfonate), 디니트로벤질토실레이트 (dinitrobenzyltosylate), n-데실디설향 (n-decyl disulfone) 및 나프틸이미도트리플루오로메탄술포네이트 (naphthylimido trifluoromethane sulfonate)로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 조성물.

【청구항 11】

제 10 항에 있어서,

상기 광산발생제에 더하여 디페닐요도염 헥사플루오로포스페이트, 디페닐요도염 헥사플루오로 아르세네이트, 디페닐요도염 헥사플루오로 안티모네이트, 디페닐파라메톡시페닐설포늄 트리플레이트, 디페닐파라톨루에닐설포늄 트리플레이트, 디페닐파라이소부틸페닐설포늄 트리플



레이트, 트리페닐설포늄 헥사플루오로 아르세네이트, 트리페닐설포늄 헥사플루오로 안티모네이트, 트리페닐설포늄 트리플레이트 및 디부틸나프틸설포늄 트리플레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 함께 사용하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 조성물.

【청구항 12】

제 9 항에 있어서,

광산발생제는 포토레지스트용 중합체에 대해 0.05 내지 10wt% 비율로 사용되는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 조성물.

【청구항 13】

제 9 항에 있어서,

상기 유기용매는 에틸 3-에톡시프로피오네이트(ethyl 3-ethoxypropionate), 메틸 3-메톡시프로피오네이트(methyl 3-methoxypropionate), 사이클로헥사논 (cyclohexanon), 프로필렌글리콜 메틸에테르아세테이트, n-헵타논 (n-heptanone) 및 에틸 락테이트로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 포토레지스트 조성물.

【청구항 14】

제 9 항에 있어서,

상기 유기용매는 상기 포토레지스트용 중합체에 대해 500 내지 2000wt% 비율로 사용되는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 조성물.

【청구항 15】

(a) 제 9 항 기재의 포토레지스트 조성물을 피식각층 상부에 도포하여 포토레지스트 막을 형성하는 단계;

(b) 상기 포토레지스트 막을 노광하는 단계;

(c) 상기 노광된 포토레지스트 막을 베이킹하는 단계; 및

(d) 상기 결과물을 현상하여 원하는 패턴을 얻는 단계로 이루어지는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴 형성방법.

【청구항 16】

제 14 항에 있어서,

상기 (b) 단계의 노광 전에 베이킹 공정을 실시하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴 형성방법.

【청구항 17】

제 15항 또는 16 항에 있어서,

상기 베이킹 공정은 70 내지 200℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴 형성방법.

【청구항 18】

제 15 항에 있어서,

상기 노광 공정은 ArF, KrF 및 EUV (Extreme Ultra Violet), VUV (Vacuum Ultra Violet), E-빔, X-선 또는 이온 빔을 이용하여 수행하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴 형성방법.

【청구항 19】

제 15 항에 있어서,

상기 노광공정은 0.1 내지 100mJ/cm²의 노광에너지로 수행되는 것을 특징으로 하는 포토 레지스트 패턴 형성방법.

【청구항 20】

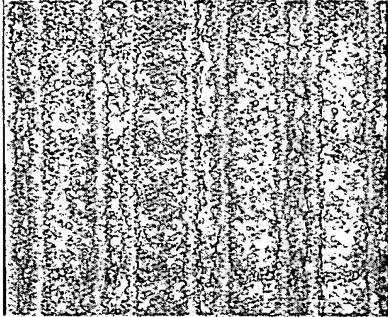
제 15 항에 있어서,

상기 (d) 단계의 현상은 알칼리 현상액을 이용하여 수행되는 것을 특징으로 하는 포토레 지스트 패턴 형성방법.

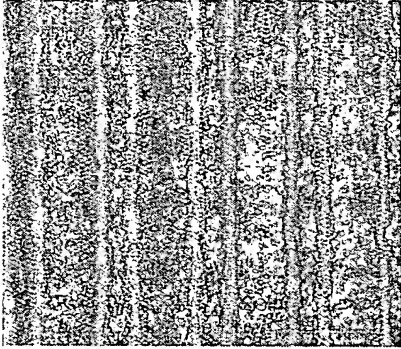


【도면】

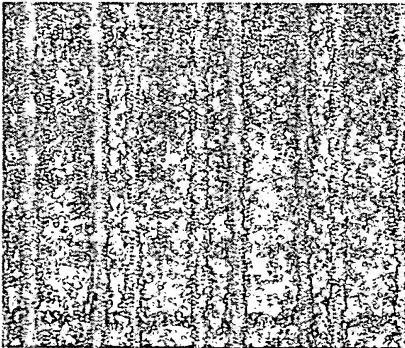
【도 1】



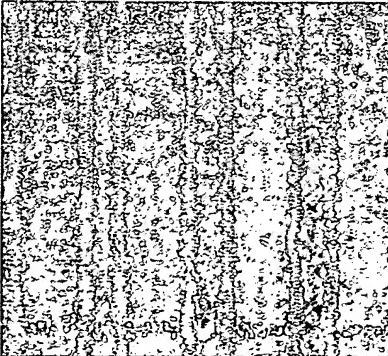
【도 2】



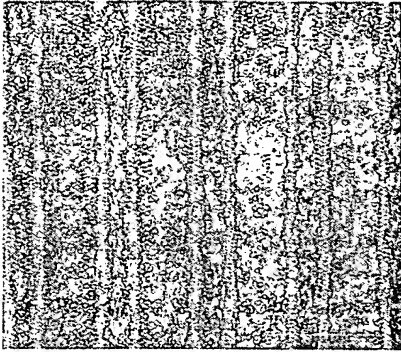
【도 3】



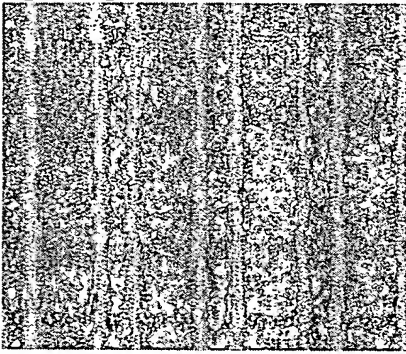
【도 4】



【도 5】



【도 6】



【도 7】

